

顺丁橡胶生产过程防粘技术分析与应用经济效益

尹梦晨 (中国石化扬子石油化工有限公司橡胶厂, 江苏 南京 210000)

摘要: 顺丁橡胶在工业生产中使用范围较广, 汽车轮胎以及耐寒橡胶材料普遍使用此类橡胶作为材料。此外, 顺丁材料同样广泛运用在缓冲材料的制造, 以及胶鞋、胶布、海绵胶等橡胶制品的制造中。我国顺丁橡胶生产总量同样相对较高, 主要生产技术是镍系催化剂生产技术。顺丁橡胶生产的主要流程为聚合、凝聚处理、溶剂回收, 其中聚合以及凝聚两个环节均能够产生胶液以及胶粒等, 生产中产生的物质对后续生产、生产设备和经济效益存在较大的影响。本研究在分析橡胶胶粘原理的基础上, 对不同条件下如何实现防粘进行分析探讨。

关键词: 顺丁橡胶; 防粘技术; 胶粘原理; 经济效益

中图分类号: TQ333.2 文献标识码: A 文章编号: 1674-5167 (2025) 014-0088-03

Analysis and application of anti-sticking technology in the production process of butadiene rubber

Yin Mengchen (Sinopec Yangzi Petrochemical Co., Ltd. rubber factory, Nanjing, Jiangsu 210000, China)

Abstract: Butadiene rubber is widely used in industrial production, and this rubber material is widely used in automobile tires and cold-resistant rubber materials. In addition, it is also widely used in cushioning materials, rubber shoes, tape, sponge and other rubber products. The total production of butadiene rubber in China is also relatively high, and the main production technology is nickel catalyst production technology. The main processes of butadiene rubber production are polymerization, condensation treatment and solvent recovery, in which polymerization and condensation can produce rubber liquid and colloidal particles, etc. The substances produced in production have a great impact on subsequent production, production equipment and economic benefits. On the basis of analyzing the adhesive principle of rubber, this paper analyzes how to achieve anti-adhesive under different conditions.

Key words: butadiene rubber; Anti-stick technology; Adhesive principle; Economic benefit

顺丁橡胶, 即顺式-1,4-聚丁二烯橡胶, 是丁二烯聚合而成的合成橡胶, 此类橡胶顺式结构的占比超过96%。顺丁橡胶生产过程中, 积胶以及挂胶的出现, 可能导致设备负荷的显著提升, 出料口被堵塞后则可能引发设备停机。积胶以及挂胶等胶粘现象较为严重时, 甚至可能引发着火爆炸等风险。因此顺丁橡胶生产过程中, 必须有效避免胶粘出现。避免胶粘情况出现, 能够提高原材料利用效率, 且能够降低生产设备故障率, 该措施具备显著的降低生产成本的功能。

1 顺丁橡胶生产流程及生产要求

顺丁橡胶的生产流程可分为原料处理、聚合反应、后处理及产品成型四大环节, 各环节的要求如下:

1.1 原材料配置以及预处理

配置催化剂。我国顺丁橡胶一般采用镍剂, 使用溶剂稀释催化剂后催化剂溶液通过导管进入聚合釜, 三氟化硼乙醚络合物使用溶剂油稀释后进入首釜, 三异丁基铝则在稀释后通过计量泵输送。处理溶剂以及丁二烯处理。精制回收的溶剂以及丁二烯冷却后送入聚合首釜, 丁二烯需要进行提纯处理。

1.2 聚合阶段

连续溶液聚合处理。顺丁橡胶生产过程中一般需要串联3台到5台聚合釜, 生产原材料由聚合首釜进

入后按照串联顺序在所有釜内分别发生反应, 该环节结束时转化率将达到 $80\% \pm 5\%$ 。

1.3 后处理

胶液处理与凝聚。通过混合罐后胶液的门尼粘度需要达到规定标准, 胶液的凝聚需要采用三釜凝聚工艺, 胶液与热水以及分散液充分混合后进入凝聚釜, 通过蒸汽加热挥发以及振动后分离、进入洗胶罐。回收溶液。对挥发后收集的溶液进行冷凝、碱洗, 该环节能够回收80%左右得到溶液。生产中产生的尾气必须通过吸收处理, 确保尾气达到工业生产废气排放标准。生产的顺丁橡胶成本需要通过干燥、压块得到那个环节加工为可以进入市场的产品, 并进行产品检测确定成品符合市场要求。

2 胶粘原理

胶 (胶黏剂) 能够将两种或两种以上的同质或异质构件连接在一起, 且胶黏剂完全凝固后应当具备较大的强度。胶与被胶粘的固体表面发生胶粘现象的原理较为复杂, 吸附、化学键、弱界面理论以及扩散、静电和机械力理论均能够用于解释胶粘原理, 但在解释过程中无法完全解释胶粘的所有表现。顺丁橡胶生产过程中, 介质种类、温度以及压力等主要参数均较为固定, 根据胶粘现象发生的条件需求, 在顺丁橡胶

生产中需要通过缩小吸附距离、时间、吸附力等措施降低胶粘发生概率,同时降低表面张力、缩小静电影响、避免扩散,并使用表面光滑度更高的生产设备,也能够降低生产过程中胶粘现象发生的概率。

3 防粘技术及有效措施

顺丁橡胶生产流程(图1)。根据橡胶胶粘原理,在橡胶生产的主要工序中聚合阶段将出现胶粒和金属之间的胶粘,凝聚工序中热水环境下将出现胶粒之间以及胶粒和金属之间的胶粘,后续工序中则可能出现干胶和金属之间的胶粘。本研究需要解决的主要问题,是上述三个工序产生的三种不同胶粘问题。

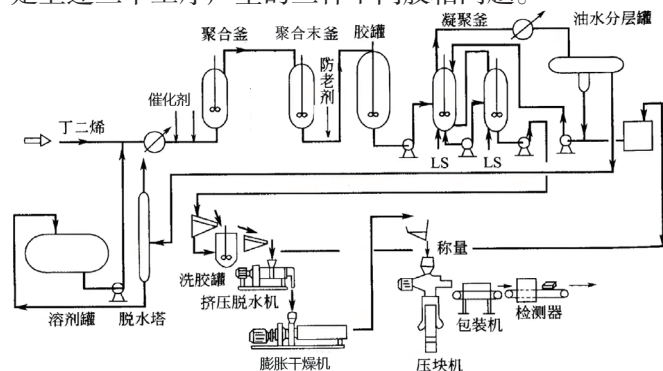


图1 顺丁橡胶生产流程

3.1 胶液与金属防粘措施

在橡胶生产过程中,聚合至凝聚之间原料以胶液的形式存在,其中在胶液搅拌、通过各管线以及其他设备的过程中,粘度较高的胶液可能在聚合釜、管线、混合器以及压力表引压管等设备普遍出现。所有管线中,按照管线挂胶由厚到薄排列的顺序为:首釜出料管、中釜出料管、末釜出料管。其余可能出现胶粘现象的位置,压力表引压管当中甚至会出现塑料硬度的结晶体。根据相关统计结果,胶液的挂胶中凝胶占比普遍相对较高,其占比可能达到30%左右,而顺丁橡胶中凝胶占比仅为1.5%。导致该情况出现的主要原因是聚合反应过程中存在丁二烯,且催化剂比例过高对这个环节的影响较大,因此该环节生成直链聚丁二烯的同时,由于受到微氧以及金属氧化物的催化作用,生成网状大分子凝胶。虽然为避免凝胶产生生产单位普遍采用不锈钢设备,但凝胶产生依然无法完全避免。

正常情况下,聚丁二烯溶液中凝胶应当包括170个碳原子,所有碳原子形成链段后组合成直径2nm左右的球状结构,该结构是凝胶的基本结构,每个凝胶的大分子可能包含几百个碳球结构,碳球之间彼此连接,并形成直径在10nm在100nm之间的集团。在溶液当中,由于溶液类型不同且凝胶的浓度不同,因此碳球分布密度同样并不相同,且碳球在溶液中存在不均匀分布的情况。凝胶的三维结构使得其在溶液当中的溶解度较差且

难以提升,这就使得凝胶的胶团可能在碳管等表面出现析出情况。在橡胶的生产流程中,胶液进入首釜的阶段转化率能够达到50%,即这个阶段催化剂浓度最高,此时凝胶析出量同样最大。其后各阶段虽然胶液的粘度在升高,但胶液当中凝胶的含量事实上呈现不断降低的趋势。因此与中釜以及末釜相比,首釜出料管当中挂胶厚度必然高于其他两条出料管。

引压管当中挂胶量较大且挂胶硬度较硬情况出现的主要原因,应当是在引压管较长的盲端内部,气相微饱和和金属化合物起到催化作用,使得胶液大量生成凝胶,凝胶在60℃到90℃的高温环境中凝胶的不饱和碳链生成了热老化反应,进而出现变硬发脆的情况。丁二烯在同样的环境下同样转化为硬度较大的爆米花状物质,此类物质的硬度较大、对引压管造成了严重堵塞。综合上述原因及特征,该环节通过下述措施实现防粘。

第一,提高丁二烯以及催化剂质量要求,减少其中阻聚剂、含氧化合物等杂物的含量。配制催化剂过程中,则需要通过优化技术和相关标准,降低催化剂当中己烷以及微氧的含量。该工序使用设备方面,不仅需要提高设备的气密性同样需要改善系统的氮封性。此外,在不影响生产产品质量的情况下,需要适当减少催化剂的用量,相关研究的结果显示催化剂当中铝:镍的比例在2到4之间,则凝胶生产总量将显著减少。

第二,继续降低金属氧化物含量、提高金属表面的平滑度同样能够有效避免金属参与反应,减少凝胶产生总量。为达到该目标,在聚合至凝聚工序,可以通过下述措施优化生产设备。首先,现有设备的材料必须进行升级,使用内表面粗糙度小于 $0.8\mu\text{m}$ 的不锈钢材料取代现有材料,能够有效减少金属反应。但由于胶液当中氟离子以及硼酸离子存在强酸腐蚀性,因此同样可以考虑将材料更换为内衬聚四氟乙烯或陶瓷材料,该材料在高温以及低温环境下均具有较好的稳定性。该材料在可选择材料中摩擦系数低且表面张力小,因此该材料的润滑性较好,且不易黏附任何物质。在刮刀材料的选择方面,可以考虑使用聚四氟乙烯,该材料的邵氏硬度为60,且加入改性剂后该材料的硬度能够进一步提升10%到15%左右,较高的硬度使得刮刀不易发生变形。且与钢制材料相比,该材料不会导致挂胶,因此使用该材料加工刮刀更合适。

第三,上述措施的应用,能够避免生产材料转化为凝胶,避免凝胶堵塞设备,以此达到延长设备使用周期的目的,也能够有效降低顺丁橡胶的生产成本。

3.2 热水中胶粒结团与设备挂胶防粘措施

在水析法当中凝聚釜以及水系统的热水中胶粒经常出现结团以及挂胶等情况,生产设备中,凝聚釜以

及釜间管线当中胶粒结团以及挂胶出现的概率相对较高。胶粒结团以及挂胶可能导致釜内出现胶粒结块、热水管堵塞,进而导致停产。长期结团及挂胶能够成为黄色颗粒物,会导致产品受到污染。

为降低胶粒结团等情况出现概率,应尽量减少胶粒表面接触的时间以及压力,并避免出现胶粒扩散情况。为减少挂胶现象发生概率,则需要降低设备内表面的粗糙度,水对胶粒表面的湿润度同样需要提升。达到上述目标,通过在热水中引入负离子,避免相同电荷导致胶粒出现静电吸附现象。实际操作中,下述措施能够降低胶粒结团以及挂胶现象发生概率。

第一,优化搅拌类型,调整搅拌釜的液位,让水胶比以及胶粒密度得到改善,避免内部出现可能积胶的死角。操作中,在正常操作流程中增加搅拌桨层数,让釜内湍流程度提升,避免釜内出现局部静水情况,即能够有效避免出现积胶情况。设计凝聚釜时,折流板与釜壁悬臂接触面积需要减少,折流板顶端与液位的距离需要保持在 5cm 到 10cm 之间,该措施能够避免折流板顶端出现结团现象。采用带凸面的内视镜,则能够避免凹槽盲端积胶。第二,混合器工艺以及混合器相关参数需要调整,喷嘴喷出胶粒的粒径应当控制在 0.5cm 到 1.5cm 之间,并确保胶粒能够以球形形态喷出。优化粒径以及胶粒形态,能够避免门尼过低并避免分子质量过小导致粘性提升。第三,改进表面活性剂,改用同时含有亲水以及疏水基团的多元羧酸钠类离子活性剂,能够降低水的表面张力,并使得水在电解过程中产生充足的负离子,进而避免胶粒由于电荷相同出现吸附情况。选择的表面活性剂需要含有一定比例的亲油基团,亲油基团的存在能够吸附在烃分子表面,且在外力作用下容易脱离,该特性有助于清除烃的小分子。由于亲油基团加入量过大可能导致挤压机等设备负荷过大,因此表面活性剂中亲油基团的加入量应当控制在 17mg/kg。第四,该工序结束后,洗胶罐当中的胶粒结团可能导致挤压机入口位置被堵塞,为避免出现该问题,需要调整洗胶罐折流板以及蒸汽线的排布,减少罐内死角,避免出现积胶。出口位置同样可以增加可拉出式的栅格,用于过滤较大的凝胶团,并确保凝胶团得到及时清理,同时避免凝胶团进入挤压机导致生产停机。

3.3 干胶与金属防粘措施

后续处理工序中,干燥阶段从挤压机到提升机橡胶的含水量将逐步由 40% 下降至 0.5%。随着橡胶含水量不断下降,胶液的粘度将不断提升,同时胶液温度也将升高。该工序中,粘度更高的胶液发生挂胶的可能性将更高。设备内壁挂胶总量增加,将使得设备的荷载升高甚至可能导致入料口出现堵塞情况。而干

燥箱内挂胶并形成塑化颗粒同样可能导致橡胶成品的品质下降。鉴于干燥阶段挂胶出现与吸附、化学键以及机械作用力等因素相关,为降低挂胶量,在后处理工序中可以通过降低吸附距离、减小化学键影响以及调整设备材料等措施,达到优化后续处理工序的目标。由于能够有效避免胶粘而导致设备停机,顺丁橡胶的生产效率能够得到提升。

4 顺丁橡胶生产过程防粘技术应用取得的经济效益

防粘技术的利用,在顺丁橡胶生产过程中能够取得下述主要经济效益。

第一,降低生产成本需求,提高顺丁橡胶生产的直接收益。橡胶生产过程中,防粘效果不佳时大量材料被浪费,生产成本因此显著提升。通过有效的防粘措施,顺丁橡胶生产过程中原材料利用率得到显著提升,企业生产成本同样能够降低。生产规模较大时,防粘技术的提升能够带来百万元的经济收益。第二,橡胶产品品质能够得到改善,产品收益能够得到提升。防粘措施的合理应用,能够避免凝胶对橡胶原材料造成污染,避免橡胶质量下降。此外,防粘技术得到应用,同样能够缩小低质量混合料的占比,生产过程中,低质量混合料需要重新处理,降低低质量混合料占比能够避免再次处理导致生产成本上升。第三,顺丁橡胶生产企业市场竞争力能够得到提升。防粘技术应用后,企业生产产品的质量显著改善,企业凭借更高质量的产品能够获得更大的市场占有率;防粘技术本身同样能够成为企业的重要资产,让企业通过技术获得一定的经济收益。第四,防粘技术的运用同样能够提升顺丁橡胶生产的综合收益。防粘技术应用后橡胶生产设备不会由于凝胶挂壁而损坏,设备的老化速度放缓,生产成本下降;另外,防粘技术同样能够降低生产环境对橡胶生产影响,在复杂生产环境下确保橡胶生产质量。

5 结语

本研究结合顺丁橡胶生产中聚合、凝聚以及后处理结果工序的生产经验以及使用的生产设备,对胶粘现象出现的原因,以及影响胶粘的主要因素进行分析,提出具有一定普适性的防粘建议,具备顺丁橡胶生产防粘效果,节约生产成本,有助于企业经济效益增长。

参考文献:

- [1] 豆丽靖. 汽车发动机密封垫片用化学材料探讨 [J]. 汽车知识, 2024, 24(11): 93-95.
- [2] 李凯庆. 长效防粘附橡胶的制备与表面性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2024.
- [3] 张秀丽, 冯如康, 吴永玲, 等. 溶胶凝胶法制备橡胶模具表面涂层及其防粘性能 [J]. 表面技术, 2024, 53(16): 229-239.